

(19) **KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

**KOREAN PATENT ABSTRACTS**

(11)Publication number: **1020030022179 A**

(43)Date of publication of application: **15.03.2003**

(21)Application number: **1020030005175**

(22)Date of filing: **27.01.2003**

(71)Applicant:

**PHTHALOS CO., LTD.**

(72)Inventor:

**JUNG, GI SEOK  
JUNG, HYEON SEOK  
KWON, JONG HO  
PARK, SEONG SU  
SHIN, JUN SIK**

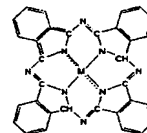
(51)Int. Cl.

**C07F 15/00**

**(54) PROCESS FOR PREPARING METALLIC AND NON-METALLIC PHTHALOCYANINE USING MICROWAVE ENERGY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** A process for preparing metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy is provided, thereby high purity metallic and non-metallic phthalocyanine can be rapidly prepared at low temperature in higher yield, and side-products can be inhibited.



**CONSTITUTION:** The process for preparing metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diimino isoindoline, 1,2-dicyanobenzene or non-metallic phthalocyanine, urea or nitrogen, and metal chloride or alkyl metal as a metal source in a solvent using a catalyst; and heating the mixture to 130 to 250deg. C for 0.25 to 15 hours using microwave energy, wherein the solvent is selected from alkylbenzene, N-methyl-2-pyrrolidone, quinoline, trichlorobenzene, isoamylalcohol, n-octanol, 2-ethylhexanol and 1-chloronaphthalene; the catalyst is selected from ammonium molybdate, DBU, or DBN; the metal and non-metal are copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, terbium, cerium, lanthanum, zinc or hydrogen; and the output of the microwave energy is 100W to 20KW.

&copy; KIPO 2003

**Legal Status**

Date of request for an examination (20030127)

Notification date of refusal decision ( )

Final disposal of an application (application)

•  
Date of final disposal of an application ( )  
Patent registration number ( )  
Date of registration ( )  
Number of opposition against the grant of a patent ( )  
Date of opposition against the grant of a patent ( )  
Number of trial against decision to refuse ( )  
Date of requesting trial against decision to refuse ( )  
Date of extinction of right ( )

(19) Korea Intellectual Property Office (KR)

(12) Open Patent Official Report (A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07F 15/00

(11) Publication No 2003-0022179

(43) Publication Date 17/03/2003

(21) Application  
Number 10-2003-0005175

(22) Application  
Date 01/27/2003

(71) Applicant J. H. Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

(72) Inventor J. H. Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

S. S. PARK

H. S. JEUNG

*Inspection Demand : Existing*

(54) The synthesis method metal with free-metal phthalocyanine by using microwave energy

*Summary*

This is invention about the synthesis method metal and non-metal phthalocyanine by using microwave energy. Making a phyhalocyanine compound in the by using a microwave. Accordingly, high-purity mental and non-metal phyhalocyanine are gained more than the solvent synthesis method by using the rapid heating and alternative heating and volume calorification, it is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced. A refining process reduce the by-product.

Contrary to using Conventional source, Feature of manufacture is using microwave energy.

*Representative Picture*

*Pict*

*Index*

microwave, metal phthalocyanine, metal-free phyhalocyanine, rapid heating, alternative heating, volume calorification,

*A detailed statement*

### *The simple description of a sketch*

Picture 1. is the structural formula of metal, metal-free phthalocyanine.

Picture 2. is equipment of microwave synthesis.

Picture 3. the yield of phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 155~170°C. in the conventional process and microwave.

Picture 4. is the gaining ratio and purity of phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 150~170°C. in the conventional and microwave.

Picture 5. is XRD graph of phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 155°C. in the conventional type solvent and microwave free-solvent.

Picture 6. is XRD graph of copper-phthalocyanine synthesized for 2hrs. under 155°C. in the conventional type solvent and microwave free-solvent.

Picture 7. is cinnabar electron microscope picture of copper-phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 155°C. in the conventional process.

Picture 8. is cinnabar electron microscope picture of copper-phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 155°C. in the microwave.

Table 1. is the diameter and distribution of copper-phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 155°C. in the conventional process and microwave.

Table 2. is the ratio surface area of phthalocyanine synthesized for 0.5~4hrs. under 155°C. in the conventional process and microwave.

Table 3. is the ratio surface area of phthalocyanine synthesized for 2hrs. under 155~170°C. in the conventional process and microwave.

Table 4. is the synthesis possibility examination of high gaining ratio metal and free-metal phthalocyanine, reacting for 2hrs. under 180°C. in the microwave.

### *The detailed description of invention*

#### *Invention Objective*

#### *The invention technology and the traditional technology of the sphere*

This is invention about the synthesis method metal <sup>(free)</sup>metal-free phthalocyanine by using microwave energy.

Phthalocyanine is high stability, optical and electronic properties for specific chemical structure. Phthalocyanine is applied to the field of a dyes, a cosmetics, a paints, a chemical sensor, a electro-coloring display, a photoelectric pressure cell, a radiator, a catalyst, a optical disc.

Generally, metal and free-metal phthalocyanine are gained after the origin substances of phthalamide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene are reacts with a urea, nitrogen, metal-indigo and a react catalyst over 180°C. in a non-active solvent.

The structure formula of phthalocyanine is shown on pic 1. M is designated a metal or free-metal as a copper, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminium, a palladium, a tantal, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen.

A microwave is a electromagnetic wave of 0.01~1m wave length and has the properties like rapid heating, optional heating and volumetric heating. In the microwave synthesis and resolution reaction, a synthesis/resolution are promoted because a microwave's heating effect(heat transfer and catalyst's active phenomenon), chemical effect(polarizing phenomenon), mechanic effect(agitating phenomenon) and the improved mass transfer effect.

As the synthesis of a metal/free-metal phthalocyanine used a conventional heat source is possible to be high the react efficiency by decreasing the usage of a unnecessary solvent and to react pro-environmentally, a lot of study was progressed but, those study are no used commercially for the uniformed heat-transfer into the reactor's inside and difficulty of substances' uniformed mixing.

#### *The invention to achieve technical subject*

This invention is using microwave energy to solve the above problem in place of the existing conventional heat source. Using microwave energy, metal/free-metal phthalocyanine is produced metal/free-solvent phthalocyanine having improved manufacture process and physical property.

Precisely, reducing a unnecessary solvent's usage, it is possible to synthesize pro-environmental pure metal and free-metal phthalocyanine on high gaining raion. As those phthalocyanine have a uniformed

particle size and limited particle distribution and the next treatment manufacture process is reduced, they are profitable to product industrially.

It is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced. A refining process reduce the by-product..

#### *The composition and function of invention*

To describe this invention in detail as bellow.

This invention is used microwave energy as heat source and metal/free-metal phthalocyanine are produced.

The initial materials are anhydrous-phthalic acid, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene, free-metal phthalocyanine), acetic-metal, alkyl-metal or alkoxy-metal as a metal base. A nitrate source is a urea, a nitrogen. Also Manufacturing metal source for metal phthalocyanine was used in a metal chloride, or alkoxy metal(ex, etoxy titan, propoxy titan, butoxy titan...)

A equipment for microwave was manufactured a equipment of the performance of a cycle as 2.45GHz, output-power a 700W. To uniform the microwave of vessel inside, the mode stirrer was installed and to measure/control the exact substances' temperature, a K-type stainless thermocouple and PID-type temp controller were installed. As separating three-opened Pyrex vessel was isolated to go heat efficiency up by a glass-fiber, it was located the center of microwave vessel. Three holes of 1cm diameter were made on the vessel's upper part and a thermocouple, a condenser and a agitating bar was installed. The interposition part was sealed by the Teflon.(pic2)

As uniformly agitating the substance in the microwave synthesis equipment, approximately 2~20°C/min, heated it till 120°C. Over 120°C, approximately 0.25~10°C/min, heated it till 130~250°C/ Substance was agitated for 0.25~10hrs under each temperature, metal/free-metal phthalocyanine were synthesized/ Afterward, to remove dis-substances, those phthalocyanine were put in 3% sulphuric acid sol', treated on 85°C, for 1hr/and. In 1% sodium hydroxide, metal/free-metal phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality/ 90°C distilled water was thrown, those phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Pic2 & Pic 3 were shown the react gain ratio and the purity of Copper-phthalocyanine reacting on 155~170°C, for 0.5~4hrs by microwave synthesis method. As the gain ratio and the purity of phthalocyanine synthesized by microwave were compared with the existing conventional method, were high.

Pic 5 & Pic 6. is shown the XRD(X-ray diffraction) of copper-phthalocyanine, reacting on 155~170°C, 0.5~4hrs by synthesizing microwave. As the peak of copper-phthalocyanine synthesized by microwave were compared with the existing conventional method, were high.

Pic 7 & Pic 8. is shown the electronic microscope's picture of copper-phthalocyanine, reacting on 155°C, 0.5~4hrs by synthesizing microwave. As the crystal form of copper-phthalocyanine synthesized by microwave free-solvent were compared with the homogeneous shape existing method.

Table 1. is shown the particle's diameter and distribution of copper-phthalocyanine, reacting on 155°C, 0.5~4hrs by synthesizing microwave. As the particle diameter of copper-phthalocyanine synthesized by microwave free-solvent were compared with the needle shaped existing solvent synthesis method, were uniformed and showed the limited distribution.

[Table 1]

Method	Convention type (h)				Microwave (h)			
	0.5	1	2	4	0.5	1	2	4
mv ( $\mu$ m)	7.81	15.89	15.98	20.24	5.97	6.26	5.54	12.54
SD ( $\mu$ m)	6.84	10.55	12.07	19.60	5.04	5.28	4.84	12.19
d10 ( $\mu$ m)	0.77	0.70	0.65	0.64	0.74	0.73	0.70	0.78
d50 ( $\mu$ m)	4.00	3.69	3.49	3.55	3.43	3.44	3.44	4.06
d90 ( $\mu$ m)	20.24	37.70	41.62	66.57	14.63	16.16	14.49	36.87

주) mv = Mean Value, SD = Standard Deviation

Table 2 & Table 3. are shown the synthetic possibility of the high gain ratio metal/free-metal phthalocyanine, reacting on 155°C, 0.5~4hrs by synthesizing. Precisely, the metal/free/metal phthalocyanine synthesized by microwave free/solvent were gained high efficiency ration.

[Table 2]

Method	Time (h)			
	0.5	1	2	4
Convention type (m <sup>2</sup> /g)	12.41	10.93	11.40	11.16
Microwave (m <sup>2</sup> /g)	10.76	11.93	80.36	78.29

[Table 3]

Method	Temperature (°C)			
	155	160	165	170
Convention type (m <sup>2</sup> /g)	11.40	38.63	46.34	60.28
Microwave (m <sup>2</sup> /g)	80.36	74.99	53.20	43.09

Table 4 are shown the synthetic possibility of the high gain ratio metal/free-metal phthalocyanine reacting on 180°C, 2hrs by synthesizing .

[Table 4]

Metal	Cu	Ti	Fe	Co	Al	Mn	Sn	Ni	H
Synthesis	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0	0	◎

주) ◎ : High gain ratio, 0 : comparative gain ration

At the below, this invention is described more in detail through the experiment but it is not set limit by this case.

#### Experiment case 1

Using microwave energy, agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 42g, a urea 49g, copper chloride 7g, Ammonium molybdate 0.1g in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, copper-phthalocyanine was synthesized. Afterwards, copper-phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, copper-phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, copper-phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

#### Experiment case 2

Using microwave energy, agitating the substances with 1,3-diaminoisindol 36.3g, Titaniumbutylamide 21.3g in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, Titanium-oxide phthalocyanine was synthesized. Afterwards, Titanium-oxide phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, Titanium-oxide phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, Titanium-oxide phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

#### Experiment case 3

Using microwave energy, agitating the substances with 1,2-dicyanobenzene 21.4g, DBU 25.4g in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, free-metal phthalocyanine was synthesized. Afterwards, free-metal phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, free-metal t phthalocyanine reated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, free-metal w phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

#### Experiment case 4

Using microwave energy, agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 24.7g, urea 10g, copper chloride, Titanium chloride, Iron chloride, Cobalt chloride, Aluminum chloride, Manganese chloride, Tantalum-chloride, Nickel chloride in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, metal phthalocyanine was synthesized. Afterwards, metal phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, metal phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, metal phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

#### Comparative case 1

In experiment case 1, it was practiced same as experiment case 1, except a conventional heat source in the solvent.

#### Comparative case 2

In experiment case 2, it was practiced same as experiment case 2, except a conventional heat source in the solvent.

#### Comparative case 3

In experiment case 3, it was practiced same as experiment case 3, except a conventional heat source in the solvent.

#### *The invention's effectiveness*

This is invention about the synthesis method metal with non-metal phthalocyanine by using microwave energy in the rapid heating and alternative heating and volume calorification. Making a phthalocyanine compound in the by using a microwave, there is no the existing unnecessary solvent recovery and refining process and the efficiency of reaction increase. Accordingly, high-purity metal and non-metal phthalocyanine are gained more than the solvent synthesis method by using the existing conventional heat-source type and having uniform and tiny particles, it is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced

#### *(57) Application range*

##### Application clause 1 .

The method of metal/free-metal phthalocyanine by using a microwave energy.

##### Application clause 2 .

In addition to clause 1., the synthesis method a metal and free-metal with copper, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminium, a palladium, a tartar, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen.

##### Application clause 3 .

In addition to clause 1., the synthesis method being the organic substances as anhydrous-phthalic acid, phthalic-amide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene or metal-free phthalocyanine, urea or nitrate, metal source is acetic-metal or alkyl-metal and the react catalyst as Ammonium molybdate, DBU, or DBN.

##### Application clause 4 .

In addition to clause 1., the synthesis method a synthetic interval time is 0.25~15hrs.

##### Application clause 5 .

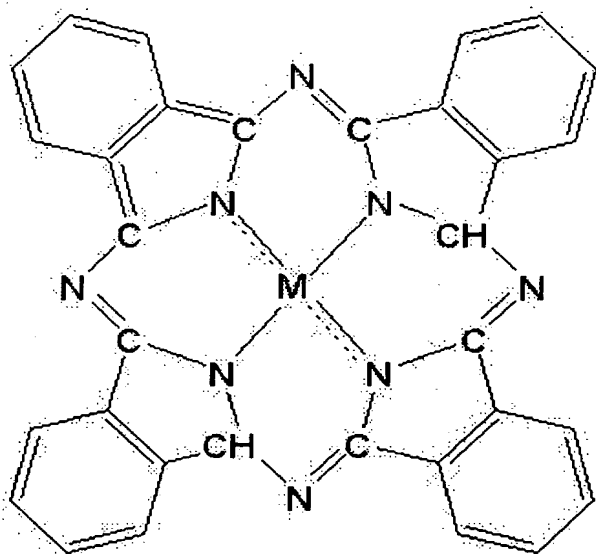
In addition to clause 1., the synthesis method a synthetic interval temperature is 130~250°C.

Application clause 6 .

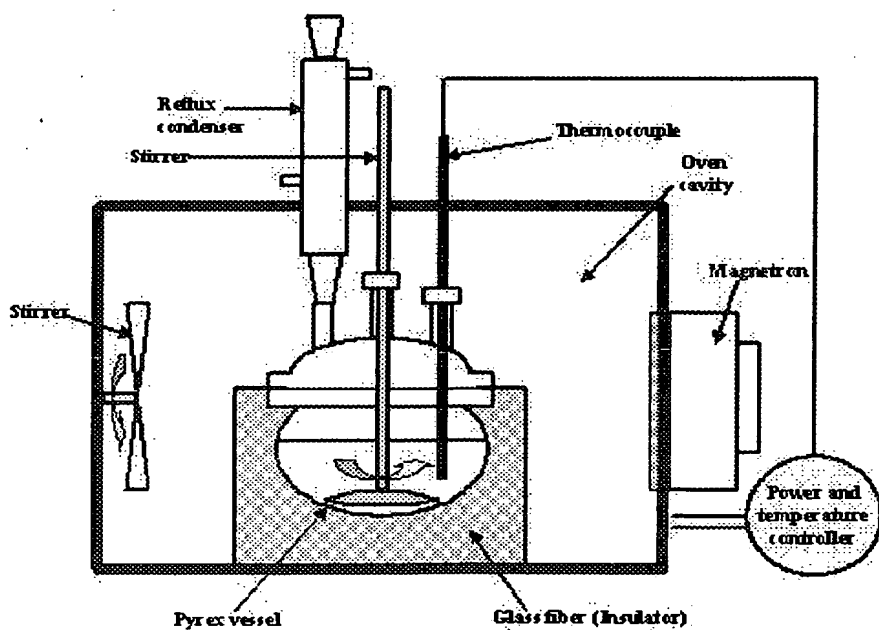
In addition to clause 1., the synthesis method a microwave's output power is 100W~20KW.

Picture

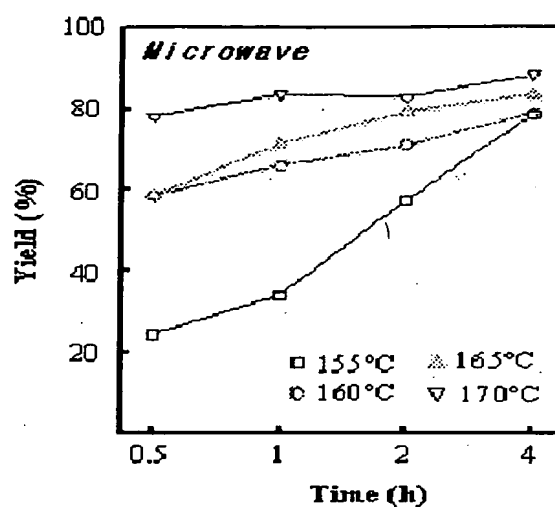
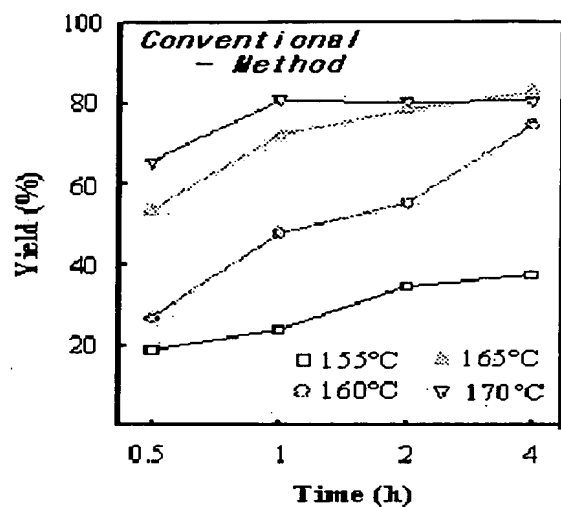
Picture1



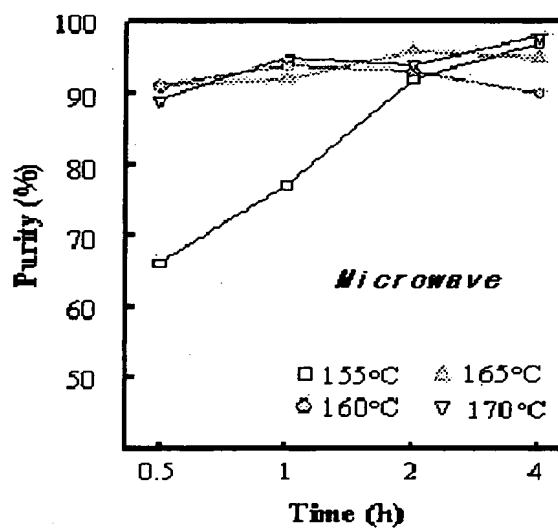
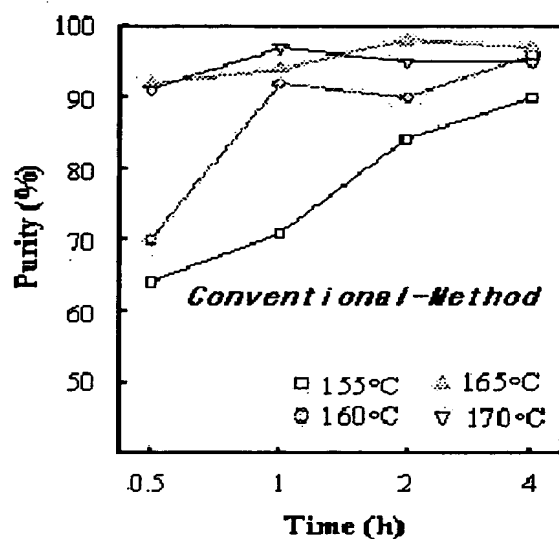
Picture2



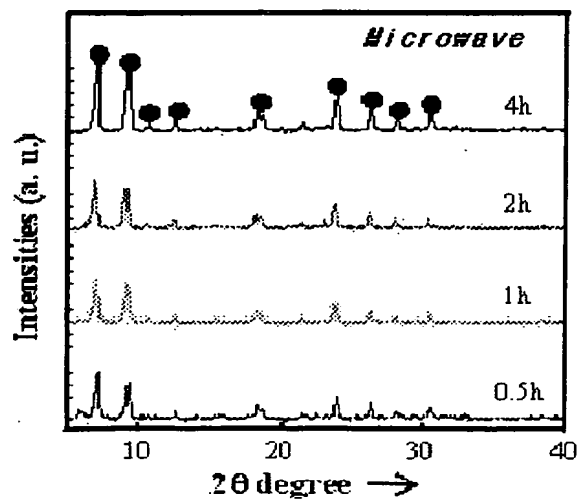
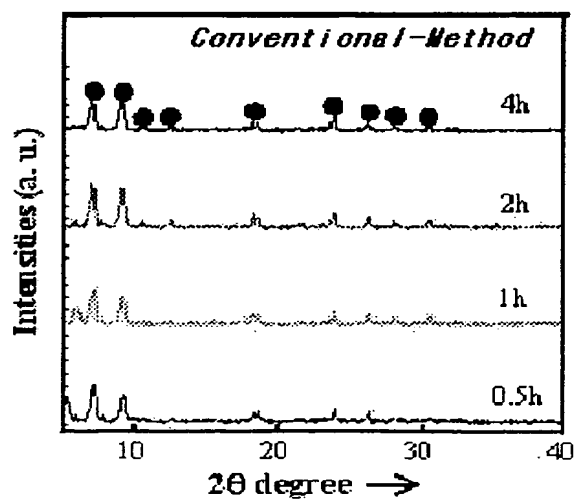
Picture3



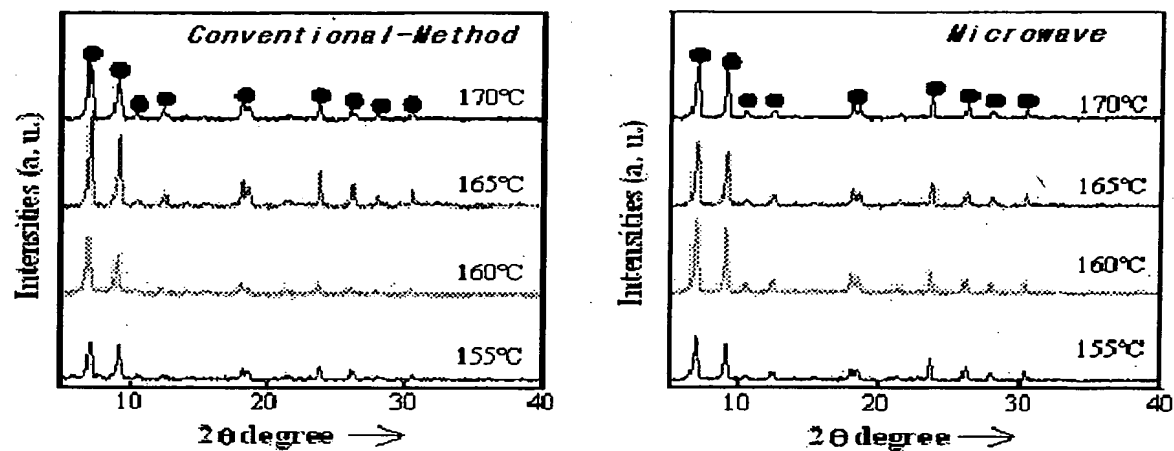
Picture4



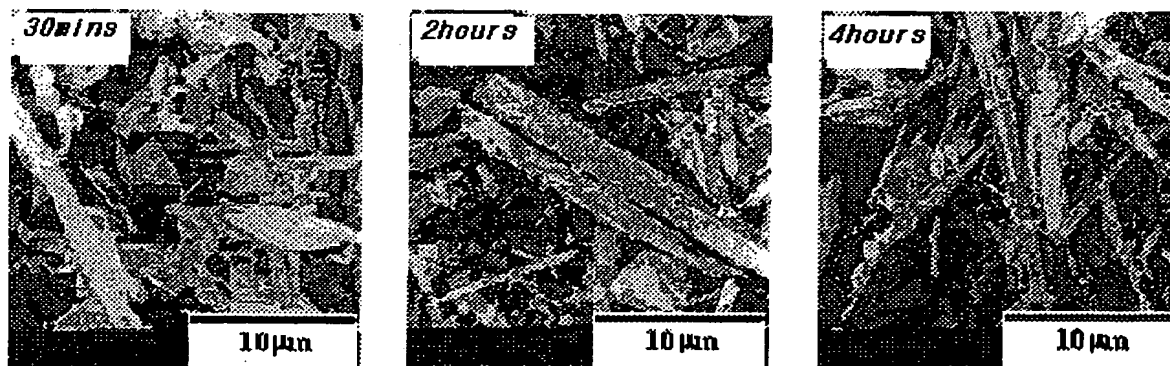
Picture5



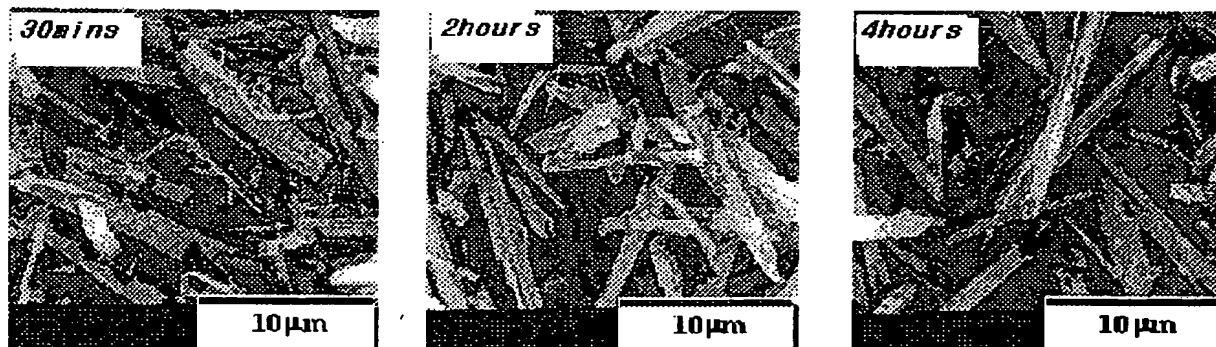
Picture6



Picture7



Picture8



5/9 DWPX - (C) Thomson Derwent- image  
 CPIM Thomson Derwent  
 AN - 2003-520668 [49]  
 XA - C2003-139698  
 TI - Process for preparing metallic and non-metallic phthalocyanine  
       using microwave energy  
 DC - E12 E13  
 PA - (PHTH-) PHTHALOS CO LTD  
 IN - JUNG GS; JUNG HS; KWON JH; PARK SS; SHIN JS  
 NP - 1  
 NC - 1  
 PN - KR2003022179 A 20030315 DW2003-49 C07F-015/00 1p \*  
       AP: 2003KR-0005175 20030127  
 PR - 2003KR-0005175 20030127  
 IC - C07F-015/00  
 AB - KR2003022179 A  
       NOVELTY - A process for preparing metallic and non-metallic  
       phthalocyanine using microwave energy is provided, thereby high  
       purity metallic and non-metallic phthalocyanine can be rapidly  
       prepared at low temperature in higher yield, and side-products can  
       be inhibited.  
 - DETAILED DESCRIPTION - The process for preparing metallic and  
   non-metallic phthalocyanine using microwave energy comprises the  
   steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diimino  
   isoindoline, 1,2-dicyanobenzene or non-metallic phthalocyanine,  
   urea or nitrogen, and metal chloride or alkyl metal as a metal  
   source in a solvent using a catalyst; and heating the mixture to  
   130 to 250deg. C for 0.25 to 15 hours using microwave energy,  
   wherein the solvent is selected from alkylbenzene,  
   N-methyl-2-pyrrolidone, quinoline, trichlorobenzene,  
   isoamylalcohol, n-octanol, 2-ethylhexanol and 1-chloronaphthalene;  
   the catalyst is selected from ammonium molybdate, DBU, or DEN; the  
   metal and non-metal are copper, iron, nickel, cobalt, manganese,  
   aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, terbium,  
   cerium, lanthanum, zinc or hydrogen; and the output of the  
   microwave energy is 100W to 20KW. (Dwg.1/10)  
 MC - CPI: E05-B03 E05-F02 E05-L02A E05-L02B E05-L02C E05-L03A E05-L03B  
       E05-L03D E05-M E05-P E06-D18  
 UP - 2003-49  
 UP4 - 2003-08

Search Strategy  
(Organization)(Phthalos Co., Ltd.)

142:156159

Process for preparing metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy.

Jung, Gi Seok; Jung, Hyeon Seok; Kwon, Jong Ho; Park, Seong Su; Shin, Jun Sik (Phthalos Co., Ltd., S. Korea). Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2003022179 A 15 Mar 2003, No pp. given (Korean). (Korea, Republic Of).

CODEN: KRXXA7. CLASS: ICM: C07F015-00. APPLICATION: KR 2003-5175 27 Jan 2003. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 29 (Organometallic and Organometalloidal Compounds)

A process for prepg. metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy is provided, thereby high purity metallic and non-metallic phthalocyanine can be rapidly prepd. at low temp. in higher yield, and side-products can be inhibited. The process for prepg. metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy comprises the steps of: mixing anhyd. phthalic acid, phthalimide, 1,3-diimino isoindoline, 1,2-dicyanobenzene or non-metallic phthalocyanine, urea or nitrogen, and metal chloride or alkyl metal as a metal source in a solvent using a catalyst; and heating the mixt. to 130 to 250° for 0.25 to 15 h using microwave energy, wherein the solvent is selected from alkylbenzene, N-methyl-2-pyrrolidone, quinoline, trichlorobenzene, isoamyl alc., n-octanol, 2-ethylhexanol and 1-chloronaphthalene; the catalyst is selected from ammonium molybdate, DBU, or DBN; the metal and non-metal are copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, terbium, cerium, lanthanum, zinc or hydrogen; and the output of the microwave energy is 100 W to 20 KW.

#### Keywords

metallic nonmetallic phthalocyanine prepn microwave irrads

#### Index Entries

##### Microwave

irrads.; prepn. of metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy

57-13-6, reactions

85-41-6

88-99-3, reactions

91-15-6

3468-11-9

prepn. of metallic and non-metallic phthalocyanine using microwave energy

# (19) 대한민국특허청 (KR) (12) 공개특허공보 (A)

(51) . Int. Cl. 7  
C07F 15/00

(11) 공개번호 특2003-0022179  
(43) 공개일자 2003년03월15일

(21) 출원번호 10-2003-0005175  
(22) 출원일자 2003년01월27일

(71) 출원인 권중호  
울산광역시 남구 옥동 삼익맨션 102동 603호  
정기석  
부산광역시 남구 대연1동 871-18 대동빌라4차 102호  
박성수  
부산광역시 남구 용호동 176-30 LG메트로시티 129-302

(72) 발명자 권중호  
울산광역시 남구 옥동 삼익맨션 102동 603호  
정기석  
부산광역시 남구 대연1동 871-18 대동빌라4차 102호  
박성수  
부산광역시 남구 용호동 176-30 LG메트로시티 129동 302호  
신준식  
부산광역시 부산진구 당감4동 731-92/4  
정현석  
부산광역시 해운대구 우1동 경동 APT 101동 303호

심사청구 : 있음

## (54) 마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성법

### 요약

본 발명은 마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성에 관한 것으로 마이크로파를 이용하여 프탈로시아닌 화합물을 제조하면, 마이크로파의 금속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열 특성에 의해 짧은 합성 시간과 낮은 합성 온도에서 고순도의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 고수율 합성이 가능하다. 또한, 부산물 생성의 억제로 인하여 정제 과정에서 많은 폐수 및 폐기물이 발생하지 않고, 균일하고 작은 입자들을 가지므로 후처리 가공 공정을 줄일 수 있어 공업적으로 매우 유리하다.

종래의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 제조시, 재래식 열원을 사용하는 것과는 달리 마이크로파 에너지를 사용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 제조하는 것에 그 특징이 있다.

## 대표도

### 도 1

#### 색인어

마이크로파, 금속 프탈로시아닌, 무금속 프탈로시아닌, 금속 가열, 선택적 가열, 부피 발열

#### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 구조식.

도 2는 마이크로파 합성 장치.

도 3은 재래식 및 마이크로파에서 155~170℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 수율.

도 4는 재래식 및 마이크로파에서 155~170℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 순도.

도 5는 재래식 및 마이크로파에서 155℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 XRD 그래프.

도 6은 재래식 및 마이크로파에서 155~170℃, 2시간 합성된 동프탈로시아닌의 XRD 그래프.

도 7은 재래식에서 155℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 주사 전자 현미경 사진.

도 8은 마이크로파에서 155℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 주사 전자 현미경 사진.

표 1은 재래식 및 마이크로파에서 155℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 입경 및 입도 분포.

표 2는 재래식 및 마이크로파에서 155℃, 0.5~4시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 비표면적.

표 3은 재래식 및 마이크로파에서 155~170℃, 2시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 비표면적.

표 4는 마이크로파에서 180℃, 2시간 동안 반응시켰을 때, 고수율의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성 가능성 조사.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성에 관한 것이다.

프탈로시아닌은 특별한 화학 구조 때문에 뛰어난 안정성과 광학적·전기적 성질을 나타낸다. 프탈로시아닌은 염료, 안료, 화학 센서, 전자 착색 디스플레이, 광전압 셀, 복사체, 광디스크, 촉매, 비선형 광학 등과 같은 분야에 널리 응용되고 있다.

일반적으로 금속 및 무금속 프탈로시아닌은 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-디이미노아이스오인돌린, 1,2-디시아노벤젠을 출발 물질로 하여 요소 또는 질소, 금속원 및 반응 촉매와 함께 불활성 용매 중에서 180℃ 이상의 고온에서 반응하여 얻어진다.

프탈로시아닌의 구조식은 도 1에 나타내었는데, M은 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 터비움, 세리움, 란타넘, 아연, 또는 수소와 같은 금속 또는 무금속을 나타낸다.

마이크로파는 0.01~1m의 파장을 가진 전자기파이며, 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열 등의 특성을 가지고 있다. 마이크로파 합성 및 분해 반응에서 합성 및 분해가 촉진되는 것은 마이크로파의 열적 효과 (열전달 및 촉매의 활성화 현상), 화학적 효과 (분극화 현상) 및 기계적 효과 (교반 현상)에 기인되거나 마이크로파의 향상된 물질 확산 효과에 기인된다고 보고되고 있다.

재래식 열원을 사용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성법은 긴 합성 시간과 높은 합성 온도 때문에 고순도의 프탈로시아닌 화합물을 높은 수율로 제조하기가 어렵고, 과량의 부산물 생성으로 인하여 정제 과정에서 많은 폐수 및 폐기물이 발생하며, 제조된 프탈로시아닌 화합물의 입자 크기 및 입도 분포가 불규칙적이어서 장시간의 후처리 가공 공정이 필요하다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위해 기존의 재래식 열원 대신 마이크로파 에너지를 이용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 제조함으로써 향상된 제조 공정과 물성을 가지는 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성법을 제공한다.

즉 짧은 합성 시간과 낮은 합성 온도에서 고순도의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 고수율 합성이 가능하며, 부산물 생성의 억제로 인해 정제 과정에서 많은 폐수 및 폐기물이 발생하지 않고, 균일한 입자 크기 및 좁은 입도 분포를 가지므로 후처리 가공 공정의 단축으로 인하여 공업적으로 매우 유리하다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 마이크로파 에너지를 열원으로 사용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 제조하였다.

출발 물질로는 무수프탈산 (또는 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠, 무금속 프탈로시아닌), 요소 또는 질소, 금속원으로 염화금속 또는 알킬금속을 그대로 사용하였다. 반응 촉매로는 암모늄 몰리브데이트, DBU, 또는 DBN을 사용하였고, 용매로서 알킬벤젠, N-메틸-2-피롤리돈, 퀴놀린, 트리클로로벤젠, 이소아밀알콜, n-옥탄올, 2-에틸헥산을, 1-클로로나프탈렌을 사용하였다.

재래식 합성 장치로는 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 K형 열전대 및 온도제어기 (P100)가 부착된 전기식 가열기를 사용하였다. 반응 용기는 분리용 삼구 Pyrex 용기를 사용하였고, 반응 용기의 상단은 열 효율을 높이기 위하여 유리 섬유로 단열시켰으며, 반응 용기에 교반기, 열전대와 응축기를 설치하였다. 마이크로파 합성 장치로는 주파수 2.45GHz, 출력 700W의 마크네트론을 가진 합성 장치를 직접 제작하여 사용하였다. 마이크로파 용기 내의 마이크로파장을 균일하게 하기 위하여 mode stirrer를 설치하였고, 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 스테인레스강으로 마이크로파 차폐된 K형 열전대 및 PID 방식 온도제어기를 설치하였다. 반응물의 열 효율을 높이기 위하여 분리용 삼구 Pyrex 용기를 유리 섬유로 단열 시킨 후, 마이크로파 용기의 중앙에 놓이도록 하였다. 또한, 마이크로파 용기의 상단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 세 개를 뚫어서 열전대, 응축기 및 교반봉을 설치하였고, 삼입 부분은 테프론으로 밀폐하였다. (도 2참조)

재래식 또는 마이크로파 합성 장치에서 반응물을 균일하게 교반하면서 약 2~20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시켰고, 120℃ 이상에서는 약 0.25~10℃/분의 승온 속도로 130~250℃까지 가열시켰다. 반응물을 주어진 온도에서 0.25~10시간 동안 균일하게 교반하면서 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된

용매를 감압 증류하여 제거하고, 미반응물을 제거하기 위하여 3% 황산 수용액 중에 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨다. 중화된 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 여과시킨 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

도 3과 4는 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~170℃에서 0.5~4시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 반응 수율 및 순도를 나타낸다. 재래식에 비해 마이크로파 합성된 동프탈로시아닌의 수율 및 순도는 낮은 합성 온도와 짧은 합성 시간에서 월등히 우수하였다.

도 5와 6은 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~170℃에서 0.5~4시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 XRD (X-ray diffraction) 그래프를 나타낸다. 재래식에 비해 마이크로파 합성된 동프탈로시아닌의 피크는 낮은 합성 온도와 짧은 합성 시간에서 월등히 높았다.

도 7과 8은 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155℃에서 0.5~4시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 주사형 전자 현미경 사진을 나타낸다. 재래식에 비해 마이크로파 합성된 동프탈로시아닌은 더 균일한 결정형을 나타낸다.

표 1은 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155℃에서 0.5~4시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 입경 및 입도 분포를 나타낸다. 재래식에 비해 마이크로파 합성된 동프탈로시아닌의 입경은 균일하고 좁은 분포를 나타낸다.

[표 1]

Method	재래식 (h)				마이크로파 (h)			
	0.5	1	2	4	0.5	1	2	4
mv (μm)	7.81	15.89	15.98	20.24	5.97	6.26	5.54	12.54
SD (μm)	6.84	10.55	12.07	19.60	5.04	5.28	4.84	12.19
d10 (μm)	0.77	0.70	0.65	0.64	0.74	0.73	0.70	0.78
d50 (μm)	4.00	3.69	3.49	3.55	3.43	3.44	3.44	4.06
d90 (μm)	20.24	37.70	41.62	66.57	14.63	16.16	14.49	36.87

주) mv = Mean Value, SD = Standard Deviation

표 2와 3은 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~170℃에서 0.5~4시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 비표면적을 나타낸다. 재래식에 비해 마이크로파 합성된 동프탈로시아닌의 비표면적은 낮은 합성 온도와 짧은 합성 시간에서 더 큰 값을 나타낸다.

[표 2]

Method	시간 (h)			
	0.5	1	2	4
재래식 (m <sup>2</sup> /g)	12.41	10.93	11.40	11.16
마이크로파 (m <sup>2</sup> /g)	10.76	11.93	80.36	78.29

[표 3]

Method	온도 (℃)			
	155	160	165	170
재래식 (m <sup>2</sup> /g)	11.40	38.63	46.34	60.28
마이크로파 (m <sup>2</sup> /g)	80.36	74.99	53.20	43.09

표 4는 마이크로파 합성법으로 180℃에서 2시간 동안 반응시켰을 때, 고수율의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성 가능성을 나타낸다. 마이크로파 합성된 금속 및 무금속 프탈로시아닌들은 고수율의 합성이 가능하였다.

[표 4]

금속	Cu	Ti	Fe	Co	Al	Mn	Sn	Ni	H
합성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎

주) ◎ : 고수율, ○ : 비교적 고수율

이하에서 본 발명을 실시예와 비교예를 통하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으나 본 발명이 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

마이크로파 에너지를 사용하여 무수프탈산 42g, 요소 49g, 염화구리 7g, 암모늄 몰리브데이트 0.1g을 알킬 벤젠 용매 하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 동프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 건조된 동프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 동프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨다. 중화된 동프탈로시아닌을 여과시킨 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

#### 실시예 2

마이크로파 에너지를 사용하여 1,3-디이미노아이소인돌린 36.3g, 티타늄부톡사이드 21.3g을 퀴놀린 용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 건조된 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨다. 중화된 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 여과시킨 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

#### 실시예 3

마이크로파 에너지를 사용하여 1,2-디시아노벤젠 21.4g, DBU 25.4g을 2-에틸헥산을 용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 무금속 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 건조된 무금속 프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 무금속 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨다. 중화된 무금속 프탈로시아닌을 여과시킨 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

## 실시예 4

마이크로파 에너지를 사용하여 무수프탈산 24.7g, 요소 10g, 염화구리, 염화티타늄, 염화철, 염화코발트, 염화알루미늄, 염화망간, 염화주석, 염화니켈을 불활성 용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 금속 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 증류하여 제거하고, 건조된 금속 프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 금속 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 중화시킨다. 중화된 금속 프탈로시아닌을 여과시킨 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

## 비교예 1

실시예 1에서 재래식 열원을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

## 비교예 2

실시예 2에서 재래식 열원을 사용한 것 외에는 실시예 2과 동일하게 실시하였다.

## 비교예 3

실시예 3에서 재래식 열원을 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

## 발명의 효과

이상에서 상술한 바와같이 본 발명은, 마이크로파 에너지를 이용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 합성함으로써 마이크로파의 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열 특성에 의해 짧은 합성 시간과 낮은 합성 온도에서 고순도의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 고수율 합성이 가능하며, 부산물 생성의 억제로 인해 정제 과정에서 폐수 및 폐기물의 발생을 줄일 수 있고, 균일한 입자 크기 및 좁은 입도 분포를 가지므로 후처리 공정의 단축 등 공업적으로 매우 유리하다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성법.

## 청구항 2.

제 1항에 있어서, 금속 및 무금속을 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 터비움, 세리움, 란타넘, 아연, 또는 수소로 하는 합성법.

## 청구항 3.

제 1항에 있어서, 출발 물질로서 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3- 디이미노아이소인돌린, 1,2- 디시아노벤젠 또는 무금속 프탈로시아닌, 요소 또는 질소, 금속원으로 염화금속 또는 알킬금속, 반응 촉매로서 암모늄 폴리브레이트, DBU, 또는 DBN, 용매로서 알킬벤젠, N- 메틸 -2- 피롤리돈, 퀴놀린, 트리클로로벤젠, 이소아밀알콜, n- 옥탄올, 2- 에틸헥산을, 1- 클로로나프탈렌을 사용하는 합성법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 합성 시간을 0.25~15시간으로 하는 합성법.

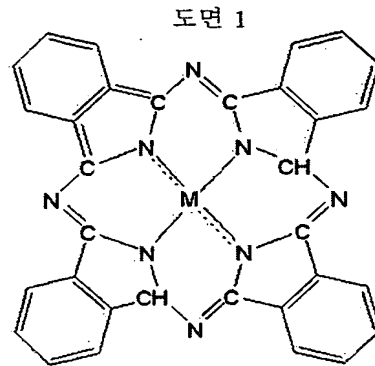
청구항 5.

제 1항에 있어서, 합성 온도를 130~250℃으로 하는 합성법.

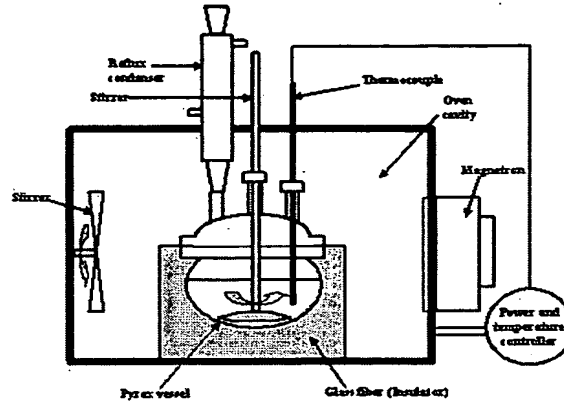
청구항 6.

제 1항에 있어서, 마이크로파의 출력이 100W~20KW로 하는 합성법.

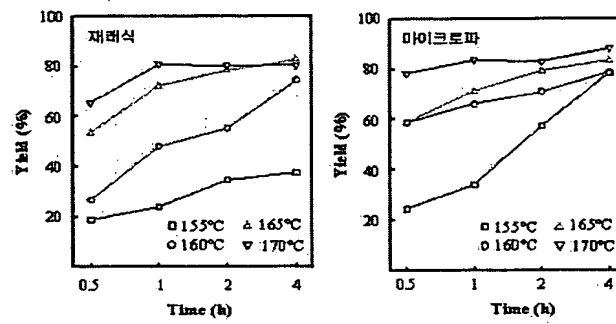
도면



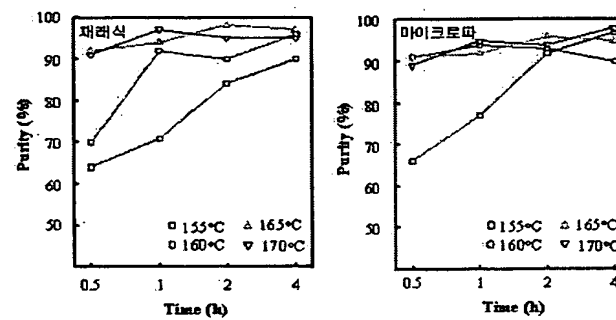
도면 2



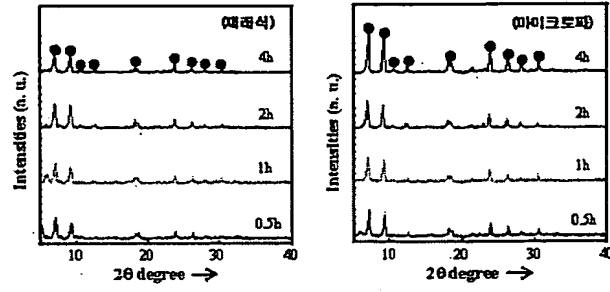
도면 3



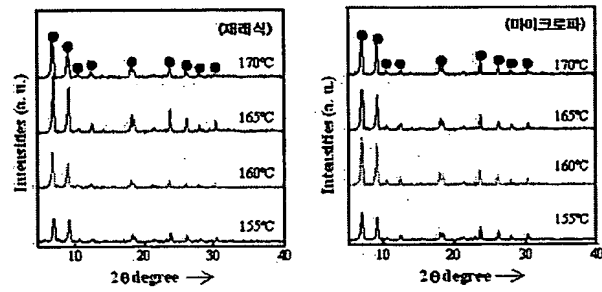
도면 4



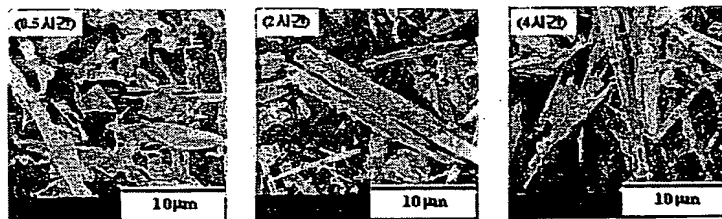
도면 5



도면 6



도면 7



도면 8

